

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 83400787.4

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 01 B 33/04**  
**C 01 B 33/107**

(22) Date de dépôt: 21.04.83

(30) Priorité: 03.05.82 FR 8207620

(43) Date de publication de la demande:  
09.11.83 Bulletin 83/45

(84) Etats contractants désignés:  
DE FR GB IT

(71) Demandeur: RHONE-POULENC SPECIALITES  
CHIMIQUES  
"Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Lepage, Jean-Luc  
81, Chemin de Chavril  
F-69110 Sainte-Foy Les-Lyon(FR)

(72) Inventeur: Simon, Gérard  
106, boulevard du 11 novembre  
F-69100 Villeurbanne(FR)

(74) Mandataire: Savina, Jacques et al,  
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets  
Chimie et Polymères 25, Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

(54) Procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane.

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication de silane à partir d'halogénosilanes.

La présente invention concerne en effet un procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane caractérisé en ce que:

- a) dans une première étape, on opère la dismutation du trichlorosilane en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine,
- b) dans une deuxième étape, on sépare par distillation, du mélange réactionnel, le dichlorosilane formé lors de la première étape,
- c) dans une troisième étape, on opère la dismutation du dichlorosilane provenant de la deuxième étape en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine,
- d) dans une quatrième étape, on opère la séparation du silane formé des autres produits gazeux par mise en contact du mélange gazeux provenant de la troisième étape avec un composé réalisant la solvation sélective des chlorosilanes contenus dans le mélange gazeux.

Le silane obtenu peut être utilisé pour fabriquer du silicium.

**EP 0 093 640 A1**

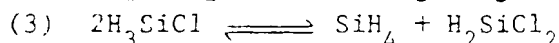
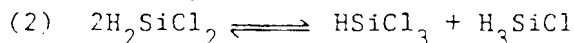
PROCEDE DE FABRICATION DE SILANE  
A PARTIR DE TRICHLOROSILANE

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication de silane à partir d'halogénosilanes.

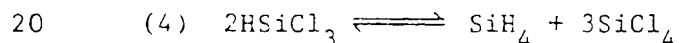
Elle a trait plus particulièrement à un procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane.

Le silane constitue une matière première de choix pour obtenir,  
10 par décomposition, du silicium utilisable notamment dans les dispositifs à semi-conducteurs ou photovoltaïques (cellules solaires).

On sait qu'il est possible d'obtenir du silane par dismutation de trichlorosilane en présence de divers catalyseurs selon les  
15 réactions équilibrées suivantes :



soit globalement



Ainsi, selon le brevet français n° 2 261 977, il a été proposé de produire du silane par réaction de dismutation ou de redistribution de  $\text{HSiCl}_3$  dans un lit de résine solide d'échange d'anions à une température suffisante pour provoquer la vaporisation, hors de  
25 la zone de réaction, des produits à plus faible point d'ébullition de la réaction et pour provoquer la condensation du produit liquide à point supérieur d'ébullition résultant de la réaction,  $\text{SiCl}_4$ , et son écoulement loin de la zone de réaction. On maintient la température au sommet du lit à une valeur supérieure au point  
30 d'ébullition de  $\text{SiH}_4$  et inférieure au point d'ébullition de  $\text{H}_3\text{SiCl}$  et l'on récupère du lit  $\text{SiH}_4$  comportant de petites quantités d'hydrogènes chlorosilane qui nécessitent une séparation ultérieure.

Ce procédé extrêmement complexe et délicat à mettre en oeuvre opère soit une distillation continue des produits des différentes  
35 réactions équilibrées (1) (2) et (3) et permet une certaine séparation des divers produits en présence soit une purification de  $\text{SiH}_4$  sur piège à charbon.

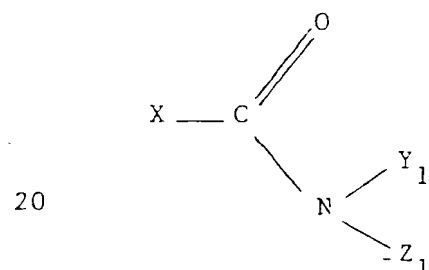
Par ailleurs, on connaît différents procédés de fabrication de dichlorosilane par dismutation du trichlorosilane en présence de catalyseurs divers. Lors de cette dismutation selon la réaction (1) les rendements en dichlorosilane obtenus sont toujours bien supérieurs aux rendements dans les autres chlorosilanes. Parmi les catalyseurs connus dans ce but, on a proposé notamment : les amines tertiaires de formule générale  $NR'R''R'''$  dans laquelle  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  sont des radicaux alcoyles identiques ou différents (brevet français n° 1 111 925), les chlorhydrates d'amines (brevet français n° 2 096 605), les pyrrolidones N-substituées (brevet français n° 2 290 447) et les tétraalcoylurées (brevet français n° 2 290 448).

La demanderesse a mis au point un procédé de fabrication de silane qui permet notamment d'obtenir celui-ci très aisément et avec une excellente sélectivité sans avoir recours à une série de distillations successives comme dans le procédé selon le brevet français n° 2 261 977. Le procédé selon la présente invention permet en outre d'obtenir le silane avec une excellente productivité.

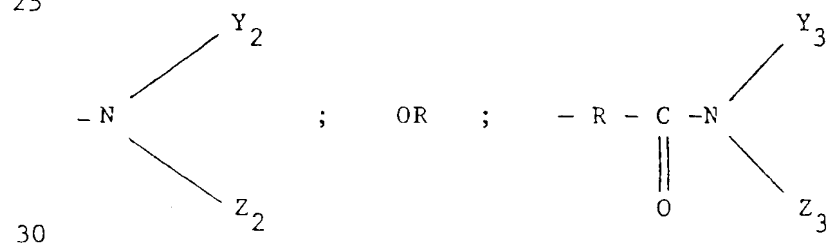
La présente invention concerne en effet un procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane caractérisé en ce que :

- a) dans une première étape, on opère la dismutation du trichlorosilane en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine,
  - b) dans une deuxième étape, on sépare par distillation du mélange réactionnel, le dichlorosilane formé lors de la première étape,
  - c) dans une troisième étape, on opère la dismutation du dichlorosilane provenant de la deuxième étape en présence d'un composé comportant au moins un groupement oxo-amine,
  - d) dans une quatrième étape, on opère la séparation du silane formé des autres produits gazeux par mise en contact du mélange gazeux provenant de la troisième étape avec un composé réalisant la solvation sélective des chlorosilanes contenus dans le mélange gazeux.
- La demanderesse a découvert de façon totalement surprenante que la combinaison des quatre étapes ci-dessus permettait non seulement

Les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine que l'on peut mettre en oeuvre selon le procédé de l'invention répondent  
15 à la formule générale



25



$Y_1$  et  $Z_1$  sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

$y_1, z_1, y_2$  et  $z_2$  pouvant être liés,

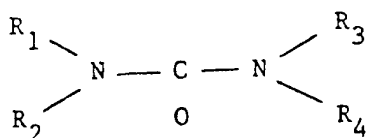
X et Y, ou Z, pouvant être liés quand X est un radical hydrocarboné,

5  $X_3$  et  $Z_3$  pouvant être liés.

Parmi ces composés on pourra utiliser notamment les urées, les diurées, les carbamates, les N-alkoxyamides, les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées.

10 Selon le procédé de l'invention, on préfère mettre en oeuvre les tétraalcoylurées et les pyrrolidones N-substituées.

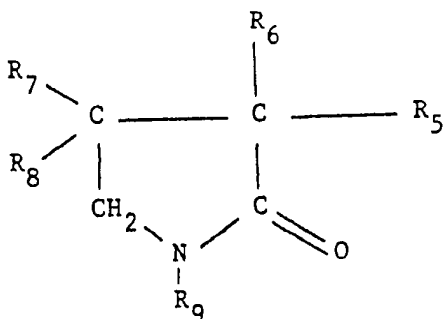
Les tétraalcoylurées qui conviennent plus particulièrement aux fins de l'invention répondent à la formule générale



20 dans laquelle les radicaux  $R_1, R_2, R_3, R_4$  identiques ou différents représentent des groupements alcoyle à chaîne droite ou ramifiée comportant de 1 à 6-atomes de carbone. Parmi celles-ci on peut citer la tétraméthylurée, la tétraéthylurée et la tétrabutylurée.

Les pyrrolidones N-substituées qui conviennent plus particulièrement aux fins de l'invention répondent à la formule

25 générale :



35 dans laquelle les radicaux  $R_5, R_6, R_7, R_8$  identiques ou différents  
représentent l'hydrogène ou un radical méthyle, le radical  $R_9$   
représente un radical alcoyle ou alcenyle à chaîne droite ou

ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical cyclohexyle ou phényle. Parmi celles-ci on peut citer la N-méthylpyrrolidone et la N-éthylpyrrolidone.

Selon la première étape du procédé de l'invention, on opère la  
5 dismutation du trichlorosilane en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine.

La quantité dudit composé mis en oeuvre dans cette étape n'est pas critique. De préférence, le rapport molaire entre le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine et le trichlorosilane  
10 est compris entre 2 et 1/100 et de préférence entre 1/2 et 1/50, le composé pouvant être ajouté en totalité au début de la réaction ou en plusieurs fois.

Cette première étape est de préférence réalisée par chauffage de l'ensemble des réactifs à la température d'ébullition du mélange  
15 sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. On opère de préférence à la pression atmosphérique ou à une pression supérieure. La température d'ébullition du mélange est généralement comprise entre 15°C et 120°C.

Par ailleurs, cette première étape peut être réalisée en  
20 présence d'un diluant des réactifs tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique. On peut ainsi utiliser comme diluant par exemple du cyclohexane, du benzène, du toluène, de l'orthodichlorobenzène ou du tétrachloro 1,1,2,2 éthane.

Cette première étape peut être mise en oeuvre en continu ou en  
25 discontinu.

Selon la deuxième étape du procédé de l'invention, on sépare par distillation du mélange réactionnel, le dichlorosilane formé lors de la première étape. On opère de préférence en continu avec séparation par distillation du dichlorosilane au fur et à mesure de  
30 sa formation. La distillation est opérée sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique et de préférence à une pression identique à celle mise en oeuvre lors de la première étape.

Le dichlorosilane ainsi séparé peut contenir de petites  
35 quantités de trichlorosilane sans que cela nuise à la mise en oeuvre des étapes ultérieures.

Selon la troisième étape du procédé de l'invention, on opère la dismutation du dichlorosilane provenant de la deuxième étape en présence d'un composé comportant au moins un groupement oxo-amine. 5 Le composé mis en oeuvre dans cette troisième étape est de préférence identique à celui mis en oeuvre au cours de la première étape. La dismutation du dichlorosilane conduit à la formation de silane, de trichlorosilane et de chlorosilanes résiduels.

La quantité de composé mis en oeuvre dans cette étape n'est pas 10 critique. De préférence, le rapport molaire entre le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine et le dichlorosilane est compris entre 1/100 et 1/50 et de préférence entre 1/2 et 1/50.

La dismutation du dichlorosilane est de préférence réalisée à une température comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  et plus particulièrement 15 remment entre  $10^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$  sous une pression inférieure, égale ou supérieure à la pression atmosphérique. On opère de préférence à la pression atmosphérique.

Par ailleurs, comme pour la première étape, la troisième étape peut être réalisée en présence d'un diluant des réactifs tel qu'un 20 hydrocarbure aliphatique ou aromatique. On peut ainsi utiliser comme diluant, par exemple, du cyclohexane, du toluène, du benzène, de l'orthodichlorobenzène ou du tétrachloro 1,1,2,2 éthane.

Selon la quatrième étape du procédé de l'invention, on opère la séparation du silane formé des autres produits gazeux par mise en 25 contact du mélange gazeux provenant de la troisième étape avec un composé réalisant la solvation sélective des chlorosilanes contenus dans le mélange gazeux.

Le composé mis en oeuvre dans cette étape est notamment choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques éventuellement 30 halogénés, les éther-oxydes, les cétones et les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine ou des mélanges de ces produits.

Les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine que l'on peut mettre en oeuvre dans cette étape pour réaliser la séparation du silane d'avec les autres produits gazeux sont ceux qui 35 ont été décrits ci-dessus. Selon l'invention, lorsque dans cette quatrième étape on utilise un tel composé, celui-ci est de préférence choisi identique pour les première, troisième et quatrième étape.

Par ailleurs, si l'on opère la quatrième étape en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine, la troisième étape peut se poursuivre au cours de cette quatrième étape.

Parmi les composés opérant la séparation du silane formé des autres produits gazeux provenant de la troisième étape, on utilise de préférence au moins un composé choisi parmi : le cyclohexane, le benzène, le toluène, l'orthodichlorobenzène, le tétrachloro 1,1,2,2 éthane, la tétraméthylurée, la tétraéthylurée, la tétrabutylurée, la N-méthylpyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone ou un mélange de ces produits.

La présente invention va maintenant être décrite dans une forme de réalisation préférée en se référant à la figure 1.

Le trichlorosilane (1) est introduit dans le réacteur  $R_1$  de dismutation constituant par ailleurs le pied de la colonne A. Le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant est également introduit dans ce réacteur  $R_1$ . Le réacteur est maintenu à une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique et à une température telle que le mélange soit à l'ébullition. On fait fonctionner la colonne A à reflux de façon à soutirer en tête de la colonne le dichlorosilane (2) formé. Le dichlorosilane (2) est introduit sous forme liquide ou gazeuse dans le réacteur  $R_2$  constituant par ailleurs le pied de la colonne B.

Le composé T comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant et qui a été choisi également comme composé réalisant la solvation sélective des chlorosilanes est alimenté (3) en tête de la colonne B. On maintient dans la colonne B un gradient de température tel que les produits de la dismutation autres que  $\text{SiH}_4$  restent dissouts dans la phase liquide, le silane (4) étant récupéré pur en tête de B.

On recueille dans le réacteur  $R_2$  du trichlorosilane, des chlorosilanes résiduels et le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant, ce mélange peut être recyclé dans le réacteur  $R_1$ .

Si on le désire, on peut opérer la séparation par distillation dans la colonne C entre le trichlorosilane n'ayant pas réagi dans  $R_1$  et le mélange : tétrachlorure de silicium formé plus composé T.



Le trichlorosilane (5) ainsi séparé peut être recyclé dans le réacteur  $R_1$  en pied de la colonne A. Puis, on peut facilement séparer le tétrachlorosilane  $SiCl_4$  du composé T par distillation dans la colonne D et recycler ledit composé T (6) éventuellement en solution dans un diluant en tête de la colonne B.

La présente invention va maintenant être illustrée par les exemples ci-après qui font également référence à la figure 1.

#### EXEMPLE 1

Le réacteur  $R_1$  utilisé est constitué d'un ballon de 1 litre surmonté d'une colonne à distiller A de 2m de long et de 30mm de diamètre, remplie de serpentins en verre de 4mm de diamètre. Cette colonne est elle-même surmontée d'un rétrogradateur permettant de faire varier le taux de reflux. Le rétrogradateur et le condenseur qui le suit sont refroidis à l'aide d'un groupe frigorifique. Le récepteur est refroidi par de la carboglace.

L'ensemble de l'appareillage est sous atmosphère d'azote.

792g de trichlorosilane (1) sont chargés dans le réacteur et portés à l'ébullition, à reflux total. Le mélange catalytique constitué de 79g de N-méthylpyrrolidone et 156g de cyclohexane sont ensuite chargés rapidement dans  $R_1$ .

Le prélèvement du dichlorosilane (2) formé débute lorsque la température en tête de colonne atteint  $11^\circ C$ . Il est arrêté lorsque cette température dépasse  $20^\circ C$ . La masse de la fraction ainsi obtenue en 6 heures est de 158g et sa composition est la suivante (analyse par chromatographie en phase gazeuse) :

$H_3SiCl$	:	1,5 %	} Pourcentages volumiques
$H_2SiCl_2$	:	89 %	
$HSiCl_3$	:	9,5 %	

La poursuite de la distillation permet de séparer  $HSiCl_3$  qui n'a pas réagit et qui peut être recyclé.

On obtient ainsi, en tenant compte de l'ensemble des fractions prélevées, un taux de transformation de  $HSiCl_3$  de 71,2 % et un rendement en  $H_2SiCl_2$  par rapport à  $HSiCl_3$  transformé de 72,8 %.

Plusieurs dismutations successives permettent d'obtenir suffisamment de dichlorosilane pour passer aux autres étapes.

Le réacteur  $R_2$  utilisé pour la troisième étape est constitué d'un ballon de 1 litre surmonté d'une colonne B à plateaux de 800mm

de long et de 30mm de diamètre.

Le dichlorosilane (2) est introduit par barbotage dans le ballon préalablement rempli de 500ml de mélange 5 tétraméthylurée - orthodichlorobenzène (rapport 50/50 volumique). Le mélange T tétraméthylurée -  $C_6H_4Cl_2$  est introduit en tête de colonne T (3), il circule à contre-courant avec la phase gazeuse provenant du ballon.

Le débit de  $H_2SiCl_2$  est de 69,1g/h et celui du mélange T 10 66,7g/h.

La température du ballon est maintenue à 26°C. Celle de la colonne est de 26°C en pied et de -12°C en tête.

Le volume de la masse réactionnelle dans le ballon est maintenu à 500ml par prélèvement continu, à niveau constant.

La phase liquide prélevée et la phase gazeuse sortant du 15 réacteur sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le débit de la phase gazeuse est mesuré.

A l'équilibre, la composition de la phase liquide sortant du réacteur est la suivante :

20	$H_2SiCl_2$	: 20 %	}	Pourcentages massiques
	$HSiCl_3$	: 35 %		
	$SiCl_4$	: 1 %		
	(Tétraméthylurée $C_6H_4Cl_2$ )	: 44 %		

Celle de la phase gazeuse sortant en tête de la colonne B est 25 la suivante :

$H_2$	: 2,1 %	}	Pourcentages volumiques
$SiH_4$	: 97,9 %		

Son débit est de 2,40 l/h.

Ces compositions correspondent à un taux de transformation de 30  $H_2SiCl_2$  de 48,2 % et à un rendement en silane par rapport à  $H_2SiCl_2$  de 85,6 %.

#### EXEMPLE 2

L'appareil est constitué d'un réacteur  $R_1$  émaillé de 12 litres surmonté d'une colonne à distiller de 2m de haut, de 50mm de 35 diamètre, avec un garnissage Knit en P.T.F.E. Une tête de colonne à commande électromagnétique permet de régler le taux de reflux. Différents récipients de stockage et des vannes électromagnétiques

permettent d'introduire dans le réacteur des quantités connues de trichlorosilane et de catalyseur. Le dichlorosilane produit est stocké dans des récepteurs en acier inoxydable après condensation 5 dans un réfrigérant refroidi au Flugène 113<sup>(R)</sup>.

L'ensemble de l'appareillage est sous atmosphère d'azote.

7 500g de  $\text{HSiCl}_3$  (1) sont chargés dans le réacteur et portés à l'ébullition à reflux total. 1 476g de tétraméthylurée sont ensuite introduits dans le réacteur  $R_1$ .

10 Le dichlorosilane (2) est prélevé au fur et à mesure de sa production. Le taux de reflux est réglé de façon à ce que la température en tête de colonne ne dépasse pas  $11^\circ\text{C}$ , ce taux est environ de 40/l. En fin d'essai, cette température est portée à  $21^\circ\text{C}$  afin de distiller le maximum de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ .

15 On obtient en 4h 55, un condensat de 1 500g dont la composition est la suivante :

$\text{H}_3\text{SiCl}$	:	7 %	} Pourcentages volumiques
$\text{H}_2\text{SiCl}_2$	:	88,6 %	
$\text{HSiCl}_3$	:	4,4 %	

20 La poursuite de la distillation permet d'éliminer le trichlorosilane qui n'a pas réagit et qui peut être recyclé, puis le tétrachlorure de silicium formé. La phase liquide restant dans le réacteur ne contient pratiquement que de la tétraméthylurée et peut être réutilisée telle quelle.

25 Le taux de transformation de  $\text{HSiCl}_3$  obtenu est de 64,0 % et le rendement en  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  par rapport à  $\text{HSiCl}_3$  transformé, de 77,7 %.

Dans un réacteur  $R_2$  identique à celui décrit dans le premier exemple, sont introduits le dichlorosilane et le mélange catalytique T constitué de tétraméthylurée et d'orthodichlorobenzène dans le 30 rapport 25/75 volumique. Le mélange catalytique T est introduit en tête de la colonne T (3), il circule à contre-courant avec la phase gazeuse provenant du ballon.

Le débit de  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  est de 64g/h et celui du mélange catalytique 80g/h.

35 La température du ballon est fixée à  $35^\circ\text{C}$ , celle de la colonne B est de  $30^\circ\text{C}$  en pied et de  $-10^\circ\text{C}$  en tête.

A l'équilibre, la composition de la phase liquide prélevée est la suivante :

5	$H_2SiCl_2$	:	14 %	}	Pourcentages massiques
	$HSiCl_3$	:	34 %		
	$SiCl_4$	:	1 %		
	(Tétraméthylurée- $C_6H_4Cl_2$ )	:	51 %		

Celle de la phase gazeuse sortant de la colonne de lavage est la suivante :

10	$H_2$	:	1,5 %	}	Pourcentages volumiques
	$SiH_4$	:	98,5 %		

Son débit est de 3,41 l/h.

Ces compositions correspondent à un taux de transformation de  $H_2SiCl_2$  de 70,7 % et le rendement en silane, par rapport à  $H_2SiCl_2$  transformé, est de 93,1 %.

15

REVENDICATIONS

1) Procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane caractérisé en ce que :

a) dans une première étape, on opère la dismutation du trichlorosilane en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine,

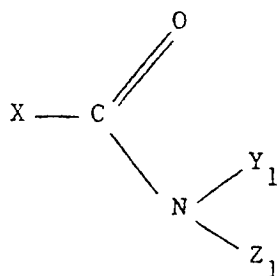
b) dans une deuxième étape, on sépare par distillation, du mélange réactionnel, le dichlorosilane formé lors de la première étape,

c) dans une troisième étape, on opère la dismutation du dichlorosilane provenant de la deuxième étape en présence d'un composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine,

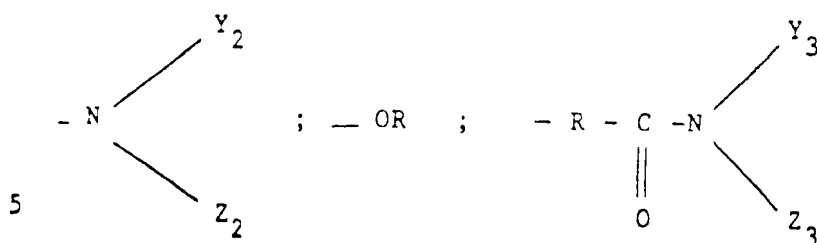
d) dans une quatrième étape, on opère la séparation du silane formé des autres produits gazeux par mise en contact du mélange gazeux provenant de la troisième étape avec un composé réalisant la solvatation sélective des chlorosilanes contenus dans le mélange gazeux.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le composé mis en oeuvre dans la quatrième étape est choisi parmi : les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques éventuellement halogénés, les éther-oxydes, les cétones et les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine.

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine répondent à la formule générale



dans laquelle X est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux :



avec  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Z}_2$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Z}_3$  représentant des radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

$\text{Y}_1$  et  $\text{Z}_1$  sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés ayant de 1 à 10 atomes de carbone et les radicaux alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

$\text{Y}_1$ ,  $\text{Z}_1$ ,  $\text{Y}_2$  et  $\text{Z}_2$  pouvant être liés,

$\text{X}$  et  $\text{Y}_1$  ou  $\text{Z}_1$  pouvant être liés quand  $\text{X}$  est un radical hydrocarboné,

$\text{X}_3$  et  $\text{Z}_3$  pouvant être liés.

4) Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine sont choisis parmi : les urées, les diurées, les carbamates, les N-alkoxyamides, les tétraalcoylurées, les pyrrolidones N-substituées.

5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que les composés comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine sont choisis parmi : la tétraméthylurée, la tétraéthylurée, la tétrabutylurée, la N-méthylpyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone.

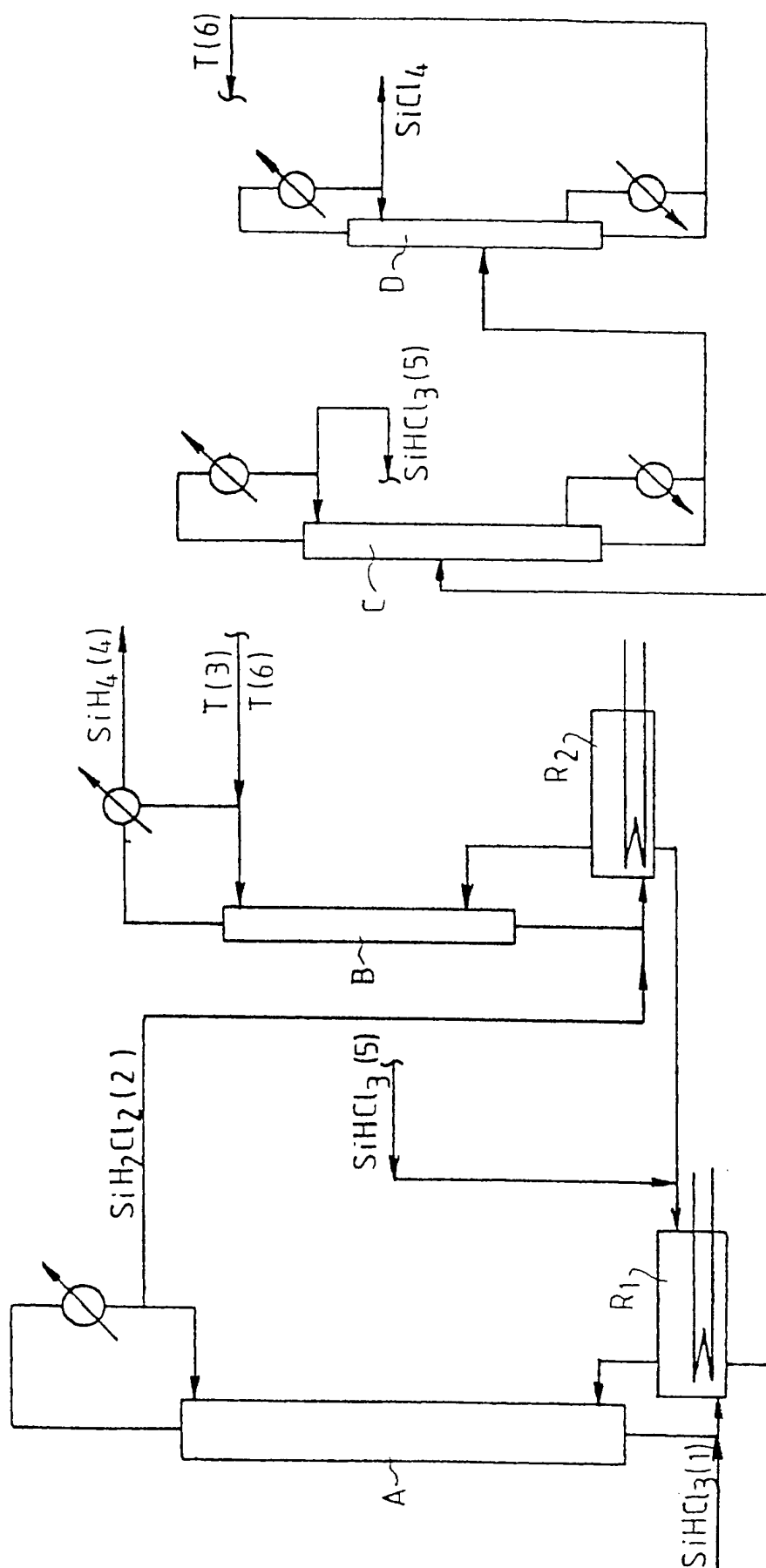
6) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la première et la troisième étape sont réalisées en présence d'un diluant des réactifs choisi parmi le cyclohexane, le toluène, le benzène, l'orthodichlorobenzène et le tétrachloro 1,1,2,2 éthane.

7) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans la première et la troisième étape, le rapport molaire entre le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine et le trichlorosilane ou le dichlorosilane est compris entre 2 et 1/100 et de préférence entre 1/2 et 1/50.

8) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la première étape est réalisée par chauffage de l'ensemble des réactifs à la température d'ébullition du mélange.

9) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la troisième étape est réalisée à une température comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  et de préférence entre 10 et  $80^{\circ}\text{C}$ .

10) Procédé de fabrication de silane à partir de trichlorosilane  
5 caractérisé en ce que le trichlorosilane (1) est introduit dans le réacteur  $R_1$  de dismutation constituant par ailleurs le pied de la colonne A ; le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant est également introduit dans ce réacteur  $R_1$  ; le réacteur est maintenu à une pression égale  
10 ou supérieure à la pression atmosphérique et à une température telle que le mélange soit à l'ébullition ; on fait fonctionner la colonne A à reflux de façon à soutirer en tête de la colonne le dichlorosilane (2) formé ; le dichlorosilane (2) est introduit dans le réacteur  $R_2$  constituant par ailleurs le pied de la colonne B sous  
15 forme liquide ou gazeuse ; le composé T comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en solution dans un diluant et qui a été choisi également comme composé réalisant la solvation sélective des chlorosilanes est alimenté (3) en tête de la colonne B ; on maintient dans la colonne B un gradient de température tel  
20 que les produits de la dismutation autres que  $\text{SiH}_4$  restent dissouts dans la phase liquide, le silane (4) étant récupéré pur en tête de B. On recueille dans le réacteur  $R_2$  de la colonne B du trichlorosilane, des chlorosilanes résiduels et le composé comportant au moins un groupement  $\alpha$  oxo-amine éventuellement en  
25 solution dans un diluant, ce mélange peut être recyclé dans le réacteur  $R_1$ .







Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 83 40 0787

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
D,Y	FR-A-2 290 447 (RHONE-POULENC) * Revendications 1-4; page 2, lignes 13-22 *	1,3-8	C 01 B 33/04 C 01 B 33/107
D,Y	FR-A-2 290 448 (RHONE-POULENC) * Revendications 1-4; page 2, lignes 12-21 *	1,3-8	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 4, 27 juillet 1981, page 119, colonne de gauche, résumé no. 27241c, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 81 17918 (CHISSO CORP.) 20-02-1981 * 1ère moitié de l'abrégé *	1,3	
A	FR-A-2 118 725 (UNION CARBIDE) * Revendications 6,10; figure 3; page 11, ligne 9 - page 12, ligne 31; exemple 8 *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)  C 01 B 33/00
D,A	FR-A-2 261 977 (UNION CARBIDE)		
P,Y	EP-A-0 063 067 (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * Revendications 1-5 *	1-5,10	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-07-1983	Examineur BREBION J. CH.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

OEB Form 1503 03 82



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0093640

Numéro de la demande

EP 83 40 0787

Page 2

## DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
P, Y	* Exemples 1,2; page 6, lignes 21-24 *	6, 9	
P, Y	* Page 5, lignes 32-34 * --- -----	7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15-07-1983	Examineur BREBION J. CH.
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			

OE B Form 1503 03 82